

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-125315

(43)Date of publication of application : 11.05.2001

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/09  
G03G 9/087

---

(21)Application number : 11-308738

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 29.10.1999

(72)Inventor : MAEHATA HIDEO  
SATO SHUJI  
ISHIYAMA TAKAO  
MATSUMURA YASUO  
SUMIKURA YASUO

---

### (54) METHOD FOR IMAGE FORMING

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming an image having excellent image characteristics (fine line reproducibility, gradation reproducibility, image reproducibility and prevention of toner scatter), through an intermediate transfer body.

SOLUTION: In the method for image forming including the latent image formation processing stage, the development processing stage, a first transfer processing stage and a second transfer processing stage, the above toner contains a colorant and binding resin, the content of colorant in the toner is  $\geq 2.5$  volume %, volume average particle size distribution GSDv in the above toner is  $\leq 1.26$ , and volume average particle size is 2 to 6.5  $\mu\text{m}$ , and moreover the center shape factor is  $\leq 120$ , and furthermore the number % of particles  $\geq$  the shape factor 125 is  $\leq 10\%$ , and the number % of particles  $\geq$  the shape factor 130 is  $\leq 1\%$ , and then the toner weight in the case of forming the flat image of 100% area ratio is 0.1 to 0.5 mg per 1  $\text{cm}^2$  for one color.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(3)

3

【0008】  
課題を解決するための手段】本発明等は、顕像検討した結果、トナー中の着色剤の含有量、体積平均粒子径及び粒子径分布、中心形状係数及びその分布、べた画像でのトナー重量を特定の値に制御することにより、前記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 電子写真感光体上に静電潜像を形成する潜像形成工程と、該静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像工程と、該トナー像を中間転写体に転写する第1転写工程と、中間転写体上の該トナー像を転写材に転写する第2転写工程とを含む画像形成方法において、前記トナーが、着色剤及び結着樹脂を含有し、該着色剤の含有量が、トナー中2.5体積％以上であり、該トナーにおける、体積平均粒子径分布GSDvが1.26以下であり、体積平均粒子径が2～6.5 $\mu$ mであり、中心形状係数が1.20以下であり、形状係数1.25以上、中心形状係数が1.0以下であり、形状係数1.3以上の粒子の個数％が1.0以下であり、かつ、面積率100％以上のべた画像を形成する際のトナー重量が、1色につき1 $\text{cm}^2$ 当り0.1～0.5mgであることを特徴とし、100％のべた画像を形成する際のトナー重量が、1色につき1 $\text{cm}^2$ 当り0.1～0.5mgであることを特徴とする画像形成方法である。

【0009】更に、前記課題を解決するための手段は、以下の態様が好ましい。

<2> 前記トナーが、増粘剤を含有する前記<1>に記載の画像形成方法である。

<3> 前記トナーが、少なくとも1種の樹脂微粒子分散液と、少なくとも1種の着色剤分散液とを混合し、その混合液の分散媒に溶解する2面以上の電荷を有する無機金属塩を、該混合液に添加して凝集体を形成した後、前記樹脂のガラス転移点以上の温度に加熱し、前記凝集体を融合することにより形成される前記<1>に記載の画像形成方法である。

<4> 前記樹脂微粒子分散液における樹脂微粒子及び着色剤分散液における着色剤の体積平均粒子径が、1 $\mu$ m以下であり前記<3>に記載の画像形成方法である。

<5> 前記混合液に、少なくとも1種の増粘剤微粒子分散液を添加する前記<3>又は<4>に記載の画像形成方法である。

<6> 前記無機金属塩が、少なくともAlの無機金属塩を含む前記<3>から<5>のいずれかに記載の画像形成方法である。

<7> 前記無機金属塩が、無機金属塩の重合体を含む前記<3>から<6>のいずれかに記載の画像形成方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】 以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の画像形成方法は、潜像形成工程、現像工程、第1転写工程、及び第2転写工程とを含み、更に必

4

要に応じて、定着工程等のその他の工程を含んでなる。本発明は、中間転写体を用いる画像形成方法であるが、本発明によれば、前記従来の技術で述べた問題、即ち、転写効率の低下や転写不良による種々の画質欠陥を生じる等の問題を解決することができる。

【0011】「現像工程」前記現像工程は、電子写真感光体上の静電潜像を、トナーにより現像してトナー像を形成する工程である。前記現像工程には、前記トナーをブラシ、ローラー等を用いて前記電子写真感光体上付着させる機能を有する公知の現像器を用いることができる。本発明の画像形成方法は、前記現像工程で用いられるトナーが、着色剤及び結着樹脂を含有し、該着色剤の含有量が、トナー中2.5体積％以上であり、該トナーにおける、体積平均粒子径分布GSDvが1.26以下であり、体積平均粒子径が2～6.5 $\mu$ mであり、中心形状係数が1.20以下であり、形状係数1.25以上の粒子の個数％が1.0以下であり、形状係数1.30以上の粒子の個数％が1％以下であり、かつ、面積率100％のべた画像を形成する際のトナー重量が、1色につき1 $\text{cm}^2$ 当り0.1～0.5mgであることを特徴とする。

【0012】このように、トナー中の着色剤の含有量、トナー粒子径分布、トナー粒子径、その形状分布、及びべた画像トナー重量（mg/ $\text{cm}^2$ ）を制御することに より、優れた画質特性（細線再現性、階調再現性、画像再現性、トナーの飛び散り防止）が得られ、信頼性の高い画像、特にカラー画像を提供することができる。

【0013】（トナー）前記トナーは、少なくとも、着色剤及び結着樹脂を含有し、好ましくは無機金属塩を含有し、更に必要に応じて、増粘剤等の他の成分を含むことになる。

【0014】前記着色剤の含有量は、トナー中2.5体積％以上であるが、好ましくは3.5～8.0体積％である。該含有量が2.5体積％未満の場合、十分な画質を達成することが難しい。

【0015】前記トナーにおける体積平均粒子径分布GSDvは1.26以下であるが、好ましくは1.25以下である。該GSDvが1.26を超えるとき、細線再現性が悪化してしまふ。また、前記トナーにおける体積平均粒子径は2.0～6.5 $\mu$ mであるが、好ましくは3.0～6.0 $\mu$ mである。該体積平均粒子径が6.5 $\mu$ mを超えると、細線再現性及び階調性の向上を図ることができず、また、画像の平滑性が低下してしまふ。一方、該体積平均粒子径が2.0 $\mu$ m未満では、トナーとしての粉体特性、特に流動性の悪化による現象不良、及び帯電特性の低下を引き起こしてしまふ。

【0016】前記トナーにおける中心形状係数は1.20以下であるが、好ましくは1.15以下である。該中心形状係数が1.20を超えると、転写効率の低下による画質低下の原因となる。前記トナーにおける形状係数1.25

(4)

5

以上の粒子の個数％は1.0以下であるが、好ましくは5％以下である。該粒子が1.0％を超えると、転写効率の低下による画質低下の原因となる。また、前記トナーにおける形状係数1.30以上の粒子の個数％は1％以下であるが、好ましくは0.5％以下である。該粒子が1％を超えると、転写効率の低下による画質低下の原因となる。

【0017】面積率100％のべた画像を形成する際のトナー重量は、1色につき1 $\text{cm}^2$ 当り0.1～0.5mgであるが、好ましくは0.2～0.45mgである。該トナー重量が、1色につき1 $\text{cm}^2$ 当り0.5mgを超えると、画質特性上の細線再現性が悪化傾向を示す。また、該トナー重量が、1色につき1 $\text{cm}^2$ 当り0.1mg未満であると、十分な画質を達成することが難しい。

【0018】前記トナーにおける酸価は、1.0～20mg KOH/gが好ましく、5.0～18mg KOH/gが好ましく、酸価が1.0mg KOH/g未満の場合、十分な帯電特性が得られないことがあり、一方、20mg KOH/gより大きい場合は、トナーの吸湿特性が悪化して帯電不良や環境依存性の低下等、帯電特性に問題を生ずることがある。

【0019】前記トナーの帯電量の絶対値は、10～40 $\mu$ C/gが好ましく、15～35 $\mu$ C/gが好ましく、背景色汚れ（かぶり）が発生し易くなり、一方、40 $\mu$ C/gを超えると、画像濃度が低下し易くなる。また、前記トナーの夏場（高温高湿：28℃、85％RH）における帯電量と、冬場（低温低湿：10℃、30％RH）における帯電量との比、（高温高湿帯電量）/（低温低湿帯電量）の環境依存指数は、0.2～1.3が好ましく、0.7～1.0がより好ましい。この比率が上記の範囲を外れると、高温高湿下での帯電安定性、信頼性を損なう要因となる。

【0020】（トナーの製造方法）上記の様な優れた粒子径及び粒子径分布と優れた形状分布制御性を同時に兼ね備えたトナー粒子を工業的に製造する方法としては、乳化重合凝集法で製造する方法が好ましい。本発明においては、少なくとも1種の樹脂微粒子分散液と、少なくとも1種の着色剤分散液とを混合し、その混合液の分散媒に溶解する2面以上の電荷を有する無機金属塩を、該混合液に添加して凝集体を形成した後、前記樹脂のガラス転移点以上の温度に加熱し、前記凝集体を融合することにより、トナー粒子を製造する方法が好ましい。この方法により、トナーの形状及び形状分布を任意に調整することができる。

【0021】更に詳しく説明すると、前記樹脂微粒子分散液は、乳化重合等の重合方法を用いて調整することができ、前記重合剤分散液は、水等の溶媒中で界面活性剤等を用いて着色剤を分散させることにより調整すること

6

ができる。本発明では、トナー粒子中に含まれる界面活性剤の含有量を一定量以下にし、しかも凝集に使用した2面以上の電荷を有する無機金属塩を一定量以下残存させ、結着樹脂（樹脂微粒子）中にイオン架橋を導入させることにより、トナーの吸湿特性を改良することができ、その結果、優れた帯電安定性、環境依存性、かつシヤープな粒度分布を有する小粒径のトナーを得ることができる。

【0022】トナー粒子中に残存する界面活性剤の含有量は、トナー重量に対して3重量％以下が好ましく、1重量％以下がより好ましい。該含有量が3重量％を超えると、トナーの吸湿特性の悪化により帯電特性の問題を生ずることがある。

【0023】前記2面以上の電荷を有する無機金属塩の含有量は、トナー重量に対して1重量％以下が好ましく、10ppm～1重量％がより好ましく、10ppm～0.5重量％が特に好ましい。該含有量が1重量％を超える場合は、トナーが定着される際の溶融粘度を著しく上昇させるため、定着特性上好ましくない。

【0024】前記トナーに前記特有の性質を確保することとを可能にした理由の1つは、凝集融合法で製造すること、2面以上の電荷を有する無機金属塩を凝集剤として用いた点にある。この無機金属塩は、一般の無機金属化合物又はその重合体を樹脂微粒子分散液中に溶解して得られるが、無機金属塩を構成する金属元素は、周期律表（長周期表）における2A、3A、4A、5A、6A、7A、8、1B、2B、3B族に属する2面以上の電荷を有するものであり、樹脂微粒子の凝集系においてイオンの形で溶解するものを指す。

【0025】好ましい無機金属塩の具体例としては、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム等の金属塩、及び、ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、多硫化カルシウム等の無機金属塩重合体等が挙げられる。これらの中でも特に、アルミニウム塩及びその重合体が好適である。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。また、1面の電荷を有する無機金属塩を併用することもある。一般的に、よりシヤープな粒度分布を得るためには、無機金属塩の価数が1価より2価、2価より3価、3価より4価、同じ価数であっても重合タイプの無機金属塩重合体の方がより適している。

【0026】前記トナーに用いられる結着樹脂は、特に制限されず、従来公知の結着樹脂を使用することができ、具体的には、スチレン、バククロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル系単量体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メ



2

タクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル系単量体；更にアクリル酸、メタクリル酸、ステレンスルホン酸ナトリウム等のエチレン性不飽和酸単量体；更にアクリロニトリル、メタクリロニトリルのビニルモノトリル類；ビニルメチルエーテル、ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルエチルケトン類；エチレン、プロピレン、ブタジエン等のオレフィン類等の単量体等の共重合体、それらの単量体を2種以上組み合わせた共重合体、又はそれらの混合物、更には、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル縮合系樹脂、又は、それらと前記ビニル系樹脂との混合物、これらの共存下でビニル系単量体を重合して得られるグラフト重合体等が挙げられる。こゝれらは、1種単独で使用してもよく、2種以上併用してよい。

【0027】上記結着剤を用いた樹脂微粒子分散液は、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法等の不均一分散系における重合法により容易に得ることができる。また、予め溶液重合法や懸濁重合法等で均一に重合した重合体を、その重合体が溶解しない溶媒中へ安定剤とともに添加して機械的に混合分散する方法等、任意の方法で得ることができる。

【0028】前記樹脂微粒子分散液における樹脂微粒子の体積平均粒子径は、 $1\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1\sim 500\text{nm}$ がより好ましい。該体積平均粒子径が $1\mu\text{m}$ を超えると、シャープな粒度分布を得るための粒度分布制御性が不十分となることとなる。また、前記樹脂微粒子のガラス転移点は、 $45\sim 60^\circ\text{C}$ が好ましく、 $48\sim 58^\circ\text{C}$ がより好ましい。ガラス転移点が $45^\circ\text{C}$ 未満では、得られた画像がブロッキングを起こし易く、その保存性が問題となることがあり、一方、 $60^\circ\text{C}$ を超えると、定着過程におけるトナー均一溶液に問題を生じ、画像欠陥を生じる場合がある。

【0029】例えば、ビニル系単量体を用いる場合は、イオン性界面活性剤等を用い、好ましくはイオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤とを併用して乳化重合性やシード重合性によらず、樹脂微粒子分散液を調製することができ、その他の樹脂の場合は、油性で水への溶解度の比較的低い溶剤に溶解するものであれば、樹脂をこれらの溶剤に解かしてイオン性の界面活性剤やポリアクリル酸等の高分子電解質とともに、ホモジナizer等の分散機で水中に微粒子として分散させ、その後、加熱又は減圧して溶剤を蒸発させてすることにより、樹脂微粒子分散液を得ることができ、

【0030】ここで用いる界面活性剤は、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン性界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン性界面活性剤；ポリエチレングリ

コロール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコロール系等の非イオン性界面活性剤；及び、種々のグラフトポリマー等を挙げることができるが、特に制限されるものではない。

【0031】乳化重合法：樹脂微粒子分散液を調製する場合は、少量の不飽和酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、スチレンスルホン酸等を単量体成分の一部として添加することにより、微粒子表面に保護コロイド層を形成することができる。尚、乳化重合法以外の重合可能になるので特に好ましい。尚、乳化重合法には凝集合法であっても、樹脂微粒子の粒径は、基本的には凝集終了時の目標粒径（トナー粒径に相当）より十分に小さいことが前提になる。また、樹脂微粒子分散液は一度に添加して混合し、1回又は複数回にわたって追加的に添加して、凝集粒子表面に付着させることもよい。

【0032】また、前記脂質微粒子成分の一部として、  
離型剤微粒子を添加することができる。ここで用いる離  
型剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブ  
テン等の低分子量ポリオレフィン類；シリコーン類、オ  
レフィン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミ  
ド、ステアリン酸アミド等のような脂肪族アミド類；カ  
ルナバワックス、ライスワックス、キャンデリラワック  
ス、モロウ、ホホバ油等のような植物系ワックス；ミツ  
ロウのごとき動物系ワックス；モンタンワックス、ノゾ  
ケタイト、セレンシ、パラフィンワックス、マイクロク  
リスタリンワックス、フィッシュヤートロブジュワックス  
等のような鉱物系、石油系のワックス、及びそれらの変  
性物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用する  
もよく、2種以上併用してもよい。

【0033】これらのワックス類は、水中にイオン性表面活性剤や高分子酸や高分子塩基等の高分子電解質とともに分散し、微点以上に加熱するとともに、強い剪断力を付与できるホモジナイザや圧力吐出型分散機を用いて微粒子化し、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子の分散液とすることが好ましい。また、これらの難型剤微粒子は、その他の樹脂微粒子成分と共に混合溶液中に一度に添加してもよいし、分散して多段に添加してもよい。

【0034】前記トナーに用いられる着色剤としては、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジンイエロー、スレンジエーロ、キノリンイエロー、パールネオンオレンジ、GTR、ビザロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウェットキャングレッド、パーマネントレッド、プリリアンカミン3B、プリリアンカミン6B、ディボンオイルレッド、ビザロンレッド、リゾールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アエリオンブルー、ウルトラマリブル、カルコシアニルブルー、メチレンブルー、クロザンブル、フタロシアニルブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーン、ネオカサレート等の顔料。

(5)

9.

や、アクリジン系、キサンテン系系、アゾ系、ベンゾキ  
ニル系、アジン系、アントラキノリン系、チオインジン系、ジ  
ジオキサジン系、チアジン系、アゾチン系、インゴ  
系、チオインゴ系、フタロシネン系、アエリンブ  
ツク系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェ  
ニルメタン系、チアジン系、チアゾール系、キサンテン  
系等の各種染料等を1種又は2種以上を併せて使用する  
ことができる。

【0035】上記着色剤を用いた着色剤分散液は、水等の溶媒中で界面活性剤等を用いて該着色剤を分散させることにより調製することができ、任意の分散方法、例えば、回転せん断型ホモジナイザーや、メディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミル等の一貫的な分散方法を使用することができる。また、前記着色剤分散液は、その他の微粒子分散液と共に混合溶液中に一度に添加してもよいし、分割して複数段で添加してもよい。ここで用いた界面活性剤は、前記樹脂粒子分散液の調製の際に用いた界面活性剤を使用することができ、

【0036】前記着色剤分散液における着色剤の体積平均粒子径は、 $1\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\sim 300\text{nm}$ がより好ましい。該体積平均粒子径が $1\mu\text{m}$ を超えると、シャープな粒度分布を得るための粒度分布制御性が不十分となることがある。

【0037】また、磁性トナーとして用いる場合には、フ  
粉を含有させるが、ここで使用する磁粉としては、フ  
エライトやマグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケ  
ル、マンガン等の金属、合金又はこれら金属を含む化合  
物等が挙げられる。更に必要に応じて、4級アミンモノ  
塩、グロシン系化合物やトリフルニルメタン系原料  
等、通常使用される種々の帯電制御剤を添加してもよ  
い。

【0038】更に、従来のトナーの外添剤を含有させることも可能である。具体的には、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム等の無機微粒子を、イオン性界面活性剤や高分子酸、高分子塩基で分散して使用することができる。これらの澱粉類、帯電制御剤、その他の外添剤の分散方法は、上記の着色剤と同様の方法を使用することとなる。

【0039】これらの樹脂微粒子、着色剤等を溶媒中で混合し、均一な混合粒子分散液を調製した後、該液の分散媒中に可溶な無機金属塩を添加混合して、所望の凝集粒子を得ることができる。その際、樹脂微粒子、着色剤、必要に応じて上記の無機金属塩と等量以上に添加してもよい、分割して微粒子成分を段階的に添加し、凝集粒子の構成を、例えばコアシェル構造や、成分に傾斜をもたせた構造にすることもよい。その場合は、樹脂微粒子分散液、着色剤分散液、及び難型剤分散液等を混合分散し、一定水準の粒径になるまで凝集粒子を成長させて養育する。必要に応じて、樹脂微粒子分散液を更に追加して養育する。

集粒子表面に追加樹脂微粒子を附着させてもよい。追加樹脂微粒子が凝集粒子表面を覆うことにより、着色剤、増粘剤等がトナー表面に露出することを防止することができ、これらの露出による帯電不良、不均一帯電を抑制するのに有効である。

【0040】このようにして両置の粒子径を有する凝集粒子を得た後、荷脂のガララを接点以上に加熱することにより、凝集粒子を融合して所望のトナー粒子を得ることができ、ここで、融合加熱条件の選択により、トナー形状を不定形から球形まで調節することができ、高調で長時間融合させると、トナー形状は、より真球に近くなる。

【0041】尚、高温で融合したり、高濃度で融合するとともに、凝集粒子の粒子間結合を弱め、シャープな凝集分布を維持するために、任意で安定化処理剤、例えば、凝集粒子に使用した樹脂脂質粒子等に同電荷の界面活性剤、高分子保膜コロイド等を添加する方法を採用することができ、この場合、凝集過程に追加される反対電荷の界面活性剤とは違い、ここで用いられる安定化剤界面活性剤は凝集粒子の表面に吸着され、残留界面活性剤の原因となる。

【0042】よって、本発明における最も好ましい態様は、凝集工程における溶媒として水を使用し、例えば乳化和凝合法で得られた樹形微粒子着色剤を水に分散させて凝集粒子を形成して樹形微粒子着色剤、分散系のpHを2.0から1.4の間で調整して微粒子の電気的引力と反発力とを制御することにより、凝集の進行を停止して分散系を安定化させることである。この場合、一般的に、表面電位がカチオンタイプならばより低いpHで、アニオンタイプならばより高いpHで安定化することができ、pHが上記の範囲を外れると、樹形微粒子等の加水分解等の化学的な分解安定性の観点、更に過渡的な安定性は凝集粒子自体の破壊につながる観点から問題となる。

【0043】融合して得た融合粒子は、ろ過等の固液分離工程や、必要に応じて洗浄工程、乾燥工程を経てトナリ粒子とすることができる。この場合、トナリとして十分な帯電特性、信頼性を確保するために、洗浄を施すことが好ましく、特に、乳化重合で得た樹脂微粒子等を使用し、溶媒と水で洗浄したときには、洗浄水のpHを7以上のアルカリ性水で洗浄したとき、更にpH6以下の酸性の洗浄水で洗浄することが好ましい。

【0044】乾燥工程では、通常の振動型流動乾燥法、スプレードライ法、凍結乾燥法、フラッシュジェット法等、任意の方法を採用することができる。トナー粒子は、乾燥後の含水分率を1.0%以下、好ましくは0.5%以下に調整することが好ましい。

【0045】更に、前記トナーは、従来の混練粉砕型トナーと同様に、種々の外添剤等を配合して現像剤として用いることができる。外添剤としてのシリカ、アルミ

(7)

11

ナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リ  
ン酸三カルシウム等の無機微粒子、流動性助剤やクレー  
ニング助剤としてのシリカ、アルミナ、チタニア、炭酸  
カルシウム等の無機微粒子、ビニル系樹脂、ポリエステ  
ル、シリコーン等の樹脂微粒子を乾燥状態で剪断力を加  
えてトナー粒子表面に添加することも可能である。

【0046】[潜像形成工程]前記潜像形成工程は、電  
子写真感光体上に静電潜像を形成する工程である。

【0047】(電子写真感光体)前記電子写真感光体  
は、電荷発生物質の蒸着膜等による單層型電子写真感光  
体であってもよいが、本発明では、機能分離型の積層型  
電子写真感光体を好適に用いることができる。前記積層  
型電子写真感光体としては、例えば、導電性支持体上  
に、電荷発生層、電荷輸送層等の感光層を設けてなるも  
のが挙げられ、本発明においては、前記電荷発生層が少  
なくともフタロシアニン化合物を含有するのが好まし  
い。前記導電性支持体の材料としては、例えば、アルミ  
ニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、銅、ニッケ  
ル等の金属材料や、アルミニウムを蒸着したポリエステ  
ルフィルム、紙などが挙げられる。前記導電性支持体  
は、その表面に前記感光層が設けられる前にホーニング  
処理等がなされるのが一般的である。

【0048】(静電潜像の形成)前記潜像形成工程は、  
前記電子写真感光体上に静電潜像を形成できる限り時に  
制限はないが、例えば、前記電子写真感光体に対して、  
帯電を行う帯電工程と、像様に像露光を行う露光工程  
と、更に必要に応じてその他の工程とを含んでいてもよ  
い。

【0049】前記帯電工程には、例えば、導電性又は半  
導電性のローラ、ブラシ、フィルム、ゴムブレード等を  
用いた接触型帯電器、コロナ放電を利用したス कोरो  
ン帯電器やコロトロン帯電器等のそれ自体公知の帯電器  
を用いることができる。これらの中でも、帯電値能力  
に優れる点で接触型帯電器が好ましい。

【0050】前記露光工程には、例えば、前記電子写  
真感光体表面に、半導体レーザ光、LED光、液晶シャ  
ッタ光等の光源を、所望の像様に露光できる光学系機器  
等を用いることができる。

【0051】[第1転写工程]前記第1転写工程は、前  
記電子写真感光体上に形成したトナー像を中間転写体(※40

(実施例1)  
[シアントナーの作製]  
-樹脂微粒子分散液1-

スチレン ..... 370部  
ノブチルアクリレート ..... 30部  
アクリル酸 ..... 6部  
ドデカンチオール ..... 24部  
四員化炭素 ..... 4部

上記成分を混合した溶液と、非イオン性界面活性剤(三  
洋化成社製、ノニボル400)6部、及びアニオン性  
界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンR)10部をイオ  
ン交換水550部に溶解した溶液とをフラスコ中に入れ

(8)

13

で分散、乳化し、10分間ゆっくりと攪拌・混合しながら  
ら、過硫酸アンモニウム4部を溶解したイオン交換水5  
0部を投入した。その後、フラスコ内を密塞で充分に置  
換してから、攪拌しながらオイルバスで系内が70℃に  
なるまで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。  
【0057】得られたラテックスは、レーザ回折式粒  
度分布測定装置(堀場製作所製、LA-700)で樹脂  
微粒子の体積平均粒子径(D50)を測定したところ1.5\*

-顔料分散液1-  
スチレン ..... 280部  
ノブチルアクリレート ..... 120部  
アクリル酸 ..... 8部

上記成分を混合した溶液と、非イオン性界面活性剤(三  
洋化成社製、ノニボル400)6部、及びアニオン性  
界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンR)12部を  
イオン交換水550部に溶解した溶液とをフラスコ中に  
入れて分散、乳化し、10分間ゆっくりと攪拌・混合し  
ながら、過硫酸アンモニウム3部を溶解したイオン交換  
水50部を投入した。その後、フラスコ内を密塞で充分\*

-顔料分散液1-  
フタロシアニン顔料 ..... 50部  
(BASF社製、PB-FAST BLUE)  
アニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンR) ..... 5部  
イオン交換水 ..... 200部

上記成分をホモジナイザー(LKA社製、ウルトラタ  
ックスT50)で10分間分散し、更に超音波ホモジナ  
イザーで分散し、顔料の体積平均粒子径(D50)が1.5\*

-離型剤微粒子分散液-  
パラフィンワックス ..... 50部  
(日本精細社製、HNPO190、融点85℃)  
カチオン性界面活性剤(花王社製、サニゾールB50) ..... 5部  
イオン交換水 ..... 200部

上記成分をホモジナイザー(LKA社製、ウルトラタ  
ックスT50)で95℃に加熱しながら充分に分散した  
後、圧力吐出型ホモジナイザーに移して分散処理を行 ☆

-凝集粒子の作製-  
樹脂微粒子分散液1 ..... 120部  
顔料分散液1 ..... 80部  
離型剤微粒子分散液 ..... 40部  
10%ポリ塩化アルミニウム水溶液 ..... 1.5部

(浅田化学社製、PAC100W、無機金属塩の含有量は、トナー重量に対して  
0.15重量%)

上記成分を丸型ステンレス製フラスコ中に入れてホモジ  
ナイザー(LKA社製、ウルトラタックスT50)で  
充分に混合・分散した後、加熱用オイルバスでフラスコ  
を攪拌しながら55℃まで加熱し、その温度で30分間  
保持して凝集粒子の粒子径及びその粒子径分布を調整し  
た。このとき、凝集粒子の体積平均粒子径(D50)をコ  
ールターカウンター(日科機社製、TAII)を用いて

14

\*5nmであり、示差走査熱量計(島津制作所社製、DS  
C-50)を用いて昇温速度10℃/minで樹脂のガ  
ラス転移点を測定したところ59℃であり、分子量測定  
器(東ソー社製、HLC-8020)を用い、THFを  
溶媒として重量平均分子量(ポリスチレン換算)を測定  
したところ13000であった。

【0058】

樹脂微粒子分散液2-  
スチレン ..... 280部  
ノブチルアクリレート ..... 120部  
アクリル酸 ..... 8部

※に置換してから、攪拌しながらオイルバスで系内が70  
℃になるまで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続し  
た。得られたラテックスを樹脂微粒子分散液1と同様に  
して諸特性を測定したところ、樹脂微粒子の体積平均粒  
子径(D50)が1.05nm、ガラス転移点が53℃、重  
量平均分子量が55万であった。

【0059】

..... 50部  
..... 5部  
..... 200部

..... 50部  
..... 5部  
..... 200部

..... 50部  
..... 5部  
..... 200部

..... 50部  
..... 5部  
..... 200部

..... 50部  
..... 5部  
..... 200部

..... 50部  
..... 5部  
..... 200部

測定したところ6.5μmであり、体積平均粒子径分布  
(GSDv)は1.20であった。ここで、体積平均粒  
子径(D50)及び体積平均粒子径分布(GSDv)と  
は、測定される粒度分布を分割された粒度範囲(チャネ  
ル)に対して、小粒子径から累積分布を描き、累積累  
積16%となる粒度を体積D16、体積累積50%となる粒  
径を体積D50、体積累積84%となる粒度を体積D84と

(9)

15

し、この体積累積50%を体積平均粒子径D<sub>50</sub>、D<sub>84</sub>/D<sub>16</sub>より求められる値を体積平均粒子径分布GSDvとした。

【0062】融合粒子の作製—

この凝集粒子分散液にアニオン性界面活性剤（第一製薬社製、ネオゲナR）3部を添加し、粒子の凝集を止め、凝集粒子を安定化した後、ステアリン酸アブラスを密閉し、磁力を用いて攪拌を継続しながら97℃まで加熱し、5時間保持して凝集粒子を融合させ、またその形状及び形状分布を調整した。このとき、得られた融合粒子の体積平均粒子径（D<sub>50</sub>）をコールターカウンター（日科機社製、TA11）を用いて測定したところ6、5μmであり、体積平均粒子径分布（GSDv）は1、20であった。

【0063】この融合粒子を粉砕した後、ろ過し、pH6、5のイオン交換水で充分洗浄し、凍結乾燥機で乾燥して、目的のシアントナーを作製した。トナー粒子の体積平均粒子径（D<sub>50</sub>）をコールターカウンター（日科機社製、TA11）を用いて測定したところ6、5μmであり、体積平均粒子径分布（GSDv）は1、20であった。更に、このトナー粒子の酸価をKOH滴定法により求めたところ、13、0mg KOH/gであった。

【0064】また、電子顕微鏡でトナー粒子の表面状態を観察すると、粒子表面に樹脂微粒子が覆着した連綿層が確認された。また、透過型電子顕微鏡でトナー断面を観察すると、表層への顔料の露出はほとんど認められなかった。更に、レーザー散乱画像解析装置（ニコレ社製、LUZEXIII）を用い、100個のトナーの周長（ML）及び投影面積（A）を測定し、（ML<sup>2</sup>/A）を計算し、形状係数SFの平均値を求めたところ、中心形状係数120、SF125以上の粒子の個数%が9%、SF130以上の粒子の個数%が0、8%のトナー粒子を得た。

【0065】[現像剤の製造及び画像形成]更に、このシアントナー粒子100部に対し、疎水性シリカ（キャボット社製、TS720）を0、43部添加してサンパルミルで混合した。そして、メタクリレート（総研化学社製）を1%コーティングした平均粒径50μmのフレイキキャリアに対し、トナー濃度が5%になるように上記の外添トナーを秤量し、ボールミルで5分間攪拌・混合して現像剤を製造した。この現像剤を温度22℃湿度55%の環境下で、中間転写体としてポリイミド樹脂製中間転写ペルトを使用した富士ゼロックス社製カラーレーザークウィンD3310改造複写機を用い、べた画像トナー重量（TMA）を0、45mg/cm<sup>2</sup>に調整し、最終転写材として富士ゼロックス社製コート紙を使用し、1000枚の複写試験を行い、以下の画質評価を行った。結果を下記表1に示す。この場合、べた画像トナー重量（TMA）の調整は、面積率100%のべた画像を作製する際、当該画像部分の単位面積当たりのトナー

16

重量（mg/cm<sup>2</sup>）を測定することにより調整した。前記トナー重量（mg/cm<sup>2</sup>）の測定方法は、面積率100%のべた画像を形成した後の試重量から画像形成前の紙重量を差し引く重量法により求めた。

【0066】<画像濃度>面積率100%のベタ画像を作製し、X-Rite404（X-Rite社製）を用いて当該画像部分の画像濃度を測定した。その具体的評価基準は以下の通りで、○を許容範囲とした。

○：画像濃度が1、5以上

△：画像濃度が1、0以上1、5未満

×：画像濃度が1、0未満

【0067】<細線再現性>感光体上に線幅50μmになる様に細線の画像を形成し、それを転写材に転写及び定着した。この転写材上の定着像の細線の画像をVH-6200マイクロハイコープ（キーエンス社製）を用いて倍率175倍で観察した。その具体的評価基準は以下の通りで、◎及び○を許容範囲とした。

◎：細線がトナーに均一に埋まり、エッジ部の乱れなし  
○：細線がトナーに均一に埋まっているが、エッジ部でわずかなぎざぎざ有り

△：細線がトナーに均一に埋まっているが、エッジ部でぎざぎざが目立つ

×：細線がトナーに均一に埋まっておらず、エッジ部でぎざぎざが非常に目立つ

【0068】<階調再現性>画像面積率10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、及び100%の各水準の階調画像を作製し、X-Rite404により画像濃度を測定し、その階調性を評価した。その具体的評価基準は以下の通りで◎及び○を許容範囲とした。

◎：低画像面積から高画像面積まで全ての階調画像について階調性が非常に良好

○：低画像面積から高画像面積まで全ての階調画像について階調性が良好

△：低画像面積部での階調再現領域がやや狭く、階調性がやや不安定  
×：高/低画像面積部での階調再現領域がやや狭く、階調性が不安定

【0069】<ハイレイト部粒状性>画像面積率5%及び10%の水準の階調画像を作製し、得られた画像を目視にて観察し、ハイレイト部粒状性を評価した。その具体的評価基準は以下の通りで◎及び○を許容範囲とした。

◎：5%、10%ともに粒状性が非常に良好

○：5%での粒状性がやや悪いものの、総じて粒状性が良好

△：5%での粒状性がやや悪い

×：5%、10%ともに粒状性が悪い

【0070】（実施例2）実施例1において、顔料分散液1の添加量を18、8部から22、6部に変更した以

17

外は、実施例1と同様に配合した。更に凝集粒子の作製においては、凝集温度を55℃で30分保持した代わりには、52℃で30分保持した以外は実施例1に従い、体積平均粒子径5、9μm、GSDv1、19の凝集粒子を得た。更に融合粒子の作製においては、実施例1と同様に97℃で5時間保持し、体積平均粒子径5、9μm、GSDv1、19、中心形状係数118、SF125以上の粒子の個数%が9%、SF130以上の粒子の個数%が0、5%のシアントナー粒子を得た。このトナー粒子の酸価をKOH滴定法により求めたところ、12、5mg KOH/gであった。得られたシアントナーを用いて、実施例1と同様に現像剤を製造し、画像形成を行い、実施例1と同様に画質評価を行った。結果を下記表1に示す。

【0071】（実施例3）実施例1において、顔料分散液1の添加量を18、8部から22、6部に変更した以外は、実施例1と同様に配合した。更に凝集粒子の作製においては、凝集温度を55℃で30分保持した代わりには、50℃で30分保持した以外は実施例1に従い、体積平均粒子径5、1μm、GSDv1、20の凝集粒子を得た。更に融合粒子の作製においては、実施例1と同様に97℃で5時間保持し、体積平均粒子径5、1μm、GSDv1、20、中心形状係数116、SF125以上の粒子の個数%が6%、SF130以上の粒子の個数%が0、3%のシアントナー粒子を得た。このトナー粒子の酸価をKOH滴定法により求めたところ、12、5mg KOH/gであった。得られたシアントナーを用いて、実施例1と同様に現像剤を製造し、画像形成を行い、実施例1と同様に画質評価を行った。結果を下記表1に示す。

【0072】（実施例4）実施例1において、顔料分散液1の添加量を18、8部から26、0部に変更し、10%ポリ塩化アルミニウム水溶液の添加量を1、5部から1、6部に変更した以外は、実施例1と同様に配合した。更に凝集粒子の作製においては、凝集温度を55℃で30分保持した代わりに、48℃で30分保持した以外は実施例1に従い、体積平均粒子径4、2μm、GSDv1、21の凝集粒子を得た。更に融合粒子の作製においては、実施例1と同様に97℃で5時間保持し、体積平均粒子径4、2μm、GSDv1、21、中心形状係数120、SF125以上の粒子の個数%が8、5%、SF130以上の粒子の個数%が0、8%のシアントナー粒子を得た。このトナー粒子の酸価をKOH滴定法により求めたところ、12、1mg KOH/gであった。得られたシアントナーを用いて、実施例1と同様に現像剤を製造した。べた画像トナー重量（TMA）を0、30mg/cm<sup>2</sup>に調整した以外は、実施例1と同様に画像形成を行い、同様に画質評価を行った。結果を下記表1に示す。

【0073】（実施例5）実施例1において、顔料分散

(10)

18

液1の添加量を18、8部から30、5部に変更し、10%ポリ塩化アルミニウム水溶液の添加量を1、5部から1、7部に変更した以外は、実施例1と同様に配合した。更に凝集粒子の作製においては、凝集温度を55℃で30分保持した代わりに、42℃で30分保持した以外は実施例1に従い、体積平均粒子径2、9μm、GSDv1、25、中心形状係数120、SF125以上の粒子の個数%が9、2%、SF130以上の粒子の個数%が0、9%のシアントナー粒子を得た。このトナー粒子の酸価をKOH滴定法により求めたところ、11、0mg KOH/gであった。得られたシアントナーを用いて、実施例1と同様に現像剤を製造した。べた画像トナー重量（TMA）を0、30mg/cm<sup>2</sup>に調整した以外は、実施例1と同様に画像形成を行い、同様に画質評価を行った。結果を下記表1に示す。

【0074】（比較例1）実施例1において、顔料分散液1の添加量を18、8部から11、3部に変更し、凝集剤として用いた10%ポリ塩化アルミニウム水溶液の代わりにカチオン性界面活性剤（花王社製、サニゾールB50）を用いた以外は、実施例1と同様に配合した。更に凝集粒子の作製においては、凝集温度を55℃で30分保持した代わりに、60℃で30分間保持した後、更に65℃で1時間保持した以外は実施例1に従い、体積平均粒子径7、5μm、GSDv1、33の凝集粒子を得た。更に融合粒子の作製においては、97℃で5時間保持した代わりに、93℃で5時間保持した以外は実施例1に従い、体積平均粒子径7、5μm、GSDv1、33の凝集粒子を得た。結果を下記表1に示す。

【0075】（比較例2）実施例1において、顔料分散液1の添加量を18、8部から15、1部に変更し、凝集剤として用いた10%ポリ塩化アルミニウム水溶液の代わりにカチオン性界面活性剤（花王社製、サニゾールB50）を用いた以外は、実施例1と同様に配合した。更に凝集粒子の作製においては、凝集温度を55℃で30分保持した代わりに、57℃で30分保持した以外は実施例1に従い、体積平均粒子径6、5μm、GSDv1、25の凝集粒子を得た。更に融合粒子の作製においては、97℃で5時間保持した代わりに、95℃で5時間保持した以外は実施例1に従い、体積平均粒子径6、



(11)

19

5  $\mu$ m、GSDv1. 2. 5、中心形状係数1. 32、SF 1. 25以上の粒子の個数%が70%、SF1. 30以上の粒子の個数%が60%のシアントナー粒子を得た。このトナー粒子の酸価をKOH滴定法により求めたところ、1. 3、8 mg KOH/gであった。得られたシアントナーを用いて、実施例1と同様に現像剤を製造した。べた画像トナー重量 (TMA) を0. 55 mg/cm<sup>2</sup>に調整した以外は、実施例1と同様に画像形成を行い、同様

★

実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
着色剤量(体積%)	2. 5	3. 0	3. 5	4. 0	1. 5	2. 0	2. 0
体積平均粒子径( $\mu$ m)	8. 5	5. 9	5. 1	4. 2	2. 9	7. 5	6. 5
体積平均粒子径分布	1. 20	1. 19	1. 20	1. 21	1. 25	1. 33	1. 25
中心形状係数	1. 20	1. 18	1. 16	1. 20	1. 20	1. 45	1. 32
SF125以上の粒子の個数%	9	9	6	8. 5	9. 2	95	70
SF130以上の粒子の個数%	0. 8	0. 5	0. 3	0. 8	0. 9	80	60
べた画像トナー重量(mg/cm <sup>2</sup> )	0. 45	0. 35	0. 35	0. 30	0. 30	0. 55	0. 60
画像濃度	○	○	○	○	○	×	○
細線再現性	○	○	○	○	○	×	×
階調再現性	○	○	○	○	○	△	△
ハイライト部粒状性	○	○	○	○	×	×	×

【0078】表1の結果から、中間転写体を経由する画像形成方法において、実施例1～5の本発明の画像形成方法では、トナー中の着色剤量、トナー形状、及びべた画像トナー重量を特定の数値範囲に規定することにより、画質特性のバランスにおいて極めて優れた特性が得られることがわかる。この場合、トナー粒子径をより小径化にすることにより、更に優れた画質特性が得られることがわかる。一方、比較例1に示した様に、単にトナー※

30

(実施例6)

〔マゼンタトナーの作製〕

ー顔料分散液2ー

赤色顔料 ..... 50部  
(大日本精化(株)製、C. I. Pigment Red 122)  
アニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンR) ..... 5部  
イオン交換水 ..... 200部

上記成分をホモジナイザー(LKA社製、ウルトラタラックスT50)で10分間分散し、更に超音波ホモジナイザーで分散し、顔料の体積平均粒子径(D50)が15 3 nmの赤色顔料分散液2を得た。

【0080】実施例1において、顔料分散液1を18、8部添加する代わりに、顔料分散液2を37、6部添加した以外は、実施例1と同様に、マゼンタトナーを

★

〔イエロートナーの作製〕

ー顔料分散液3ー

黄色顔料 ..... 50部  
(ヘキスト社製、C. I. Pigment Yellow 180)  
アニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンR) ..... 5部  
イオン交換水 ..... 200部

(12)

21

上記成分をホモジナイザー(LKA社製、ウルトラタラックスT50)で10分間分散し、更に超音波ホモジナイザーで分散し、顔料の体積平均粒子径(D50)が15 1 nmの黄色顔料分散液3を得た。

【0082】実施例1において、顔料分散液1を18、8部添加する代わりに、顔料分散液3を37、6部添加した以外は、実施例1と同様に、イエロートナーを

作製した。得られたイエロートナーは、体積平均粒子径6. 4  $\mu$ m、GSDv1. 19、中心形状係数1. 16、SF1. 25以上の粒子の個数%が7%、SF1. 30以上の粒子の個数%が0. 7%であった。このトナー粒子の酸価をKOH滴定法により求めたところ、1. 2、9 mg

	シアントナー	マゼンタトナー	イエロートナー
着色剤量(体積%)	2. 5	5. 0	5. 0
体積平均粒子径( $\mu$ m)	6. 5	8. 4	8. 4
体積平均粒子径分布	1. 20	1. 20	1. 19
中心形状係数	1. 20	1. 15	1. 16
SF125以上の粒子の個数%	9	5	7
SF130以上の粒子の個数%	0. 8	0. 5	0. 7
べた画像トナー重量(mg/cm <sup>2</sup> )	4. 5	4. 5	4. 5
画像濃度		○	
細線再現性		○	
中階調再現性		○	
ハイライト部粒状性		○	

【0085】表2の結果から、中間転写体を経由する本発明の画像形成方法では、画質特性に極めて優れた画像が得られることがわかる。

【0086】

【発明の効果】本発明によれば、中間転写体を経由し

30

フロントページの続き

(72)発明者 石山 孝雄

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 松村 保雄

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 角倉 康夫

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

Fターム(参考) 2H005 A01 A06 A15 A421 A803

C404 C414 C421 E405 E407

22

KOH/gであった。得られたイエロートナーを用いて、実施例1と同様にして現像剤を製造した。

【0083】[画像形成] 上記で得られたマゼンタ現像剤及びイエロー現像剤、更に実施例1で得られたシアントナー重量(TMA)を調整し、3色重ね合わせたプロセスラフ画像を形成した以外は、実施例1と同様にして画像形成を行い、同様の画質評価を行った。結果を下記表2に示す。

【0084】

【表2】

像形成を行う画像形成方法において、優れた画質特性(細線再現性、階調再現性、画像再現性、トナーの飛び散り防止)を有し、信頼性の高い画像を形成する方法を提供することができる。